



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑬ **DE 197 44 035 A 1**

⑮ Int. Cl.<sup>8</sup>  
**C 04 B 22/14**  
C 04 B 7/60

② Aktenzeichen: 197 44 035.5  
③ Anmeldetag: 8. 10. 97  
④ Offenlegungstag: 15. 4. 99

**DE 197 44 035 A 1**

⑦ **Anmelder:**  
Verein Deutscher Zementwerke e.V., 40476  
Düsseldorf, DE

⑧ **Vertreter:**  
Ackmann, Menges & Demski Patentanwälte, 47053  
Duisburg

⑨ **Erfinder:**  
Kuhlmann, Karl, Dr.-Ing., 69120 Heidelberg, DE;  
Sprung, Siegbert, Prof. Dr.-Ing., 40885 Ratingen, DE

⑩ **Entgegenhaltungen:**  
DE-OS 15 71 513  
EP 1 60 748 A1  
EP 54 314 A1  
Ads Dermatovener, Stockholm,  
53, S. 267-270;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤ **Zubereitung eines Zements, der Hautekzeme verursachendes Chromat enthält und dem Eisen(III)-sulfat zugemischt wird**
- ⑥ **Beschrieben ist die Zubereitung eines Zements, der Hautekzeme verursachendes, wasserlösliches Chromat enthält und dem zu chemischen Reduktion dieses Chromats(VI) trockenes, teilchenförmiges Eisen(II)-sulfat in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-% zugemischt wird, wobei der Zement im Zementwerk nach der Vermahlung in Großsilos zwischengelagert und diesen zum Transport im Silowagen oder zur Sackverpackung entnommen wird. Um eine unerwünschte Reaktion des Eisen(III)-sulfats während der Zementherstellung und Lagerung in Großsilos weitestgehend auszuschalten, wird das trockene, granulatformige Eisen(II)-sulfat erst bei der Entnahme des Zements aus den Großsilos dem Zement zugegeben. Bei einer Sackverpackung des Zements wird jedem Sack eine dem Füllgewicht entsprechende Menge Eisen(II)-sulfat zugegeben und der Sackinhalt mit einem Mörtel- oder Betongemisch beim Anmachen mit Wasser innig vermischt.**

**DE 197 44 035 A 1**

2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Zubereitung eines Zements, der Hautekzeme verursachendes wasserlösliches Chromat(VI) enthält und dem zur chemischen Reduktion dieses Chromats(VI) trockenes, teilchenförmiges Eisen(II)-sulfat in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-% zugemischt wird, wobei der Zement im Zementwerk nach der Vermahlung in Großsilos zwischengelagert und diesen zum Transport im Silowagen oder zur Sackverpackung entnommen wird.

Nachdem aus "Acta Dermatovenet", Stockholm, 53, S. 267-270, 1973, Versuche bekannt wurden, die zeigten, daß in einem Zement enthaltenes, Hautekzeme verursachendes Chromat (VI) durch Einmischen einer wäßrigen Eisen(II)-sulfatlösung beim Anmachen des Zements chemisch reduzierbar ist und die hautschädigende Wirkung erheblich verringert oder beseitigt wird, wird in EP 0 160 746 B1 vorgeschlagen, daß der verpackte Zement trockenes, teilchenförmiges Eisen(II)-sulfat in einer ausreichenden Menge enthalten soll, um das wasserlösliche Chromat weitgehend chemisch zu reduzieren, sobald Wasser der Zementzusammensetzung zugegeben und mit dieser vermischt wird. Das Zumischen des Eisen(II)-sulfats soll, wie es auch in EP 0 054 314 B1 beschrieben ist, bei der Zementproduktion geschehen und zwar an einer Stelle stromaufwärts des in Bezug auf den Materialstrom hinter der Zementmühle angeordneten Lagerbehälters. Vorzugsweise soll das Eisen(II)-sulfat teilweise vor und teilweise hinter der Zementmühle eingegeben werden. Das Einschleusen des Eisen(II)-sulfats in den kontinuierlichen Produktionsablauf bei der Zementherstellung ist jedoch mit Nachteilen verbunden. Erfolgt das Einschleusen ganz oder teilweise vor einer Zementmühle, wird das Eisen(II)-sulfat zerkleinert und erhält eine größere Kornoberfläche, wodurch es mit den anderen Zementbestandteilen sowie mit dem Sauerstoff der Luft und der Feuchtigkeit unkontrollierbare Reaktionen eingehen kann und dann beim Anmachen mit Wasser und Mischen des Mörtels oder Betons nicht mehr das Chromat(VI) reduzieren kann. Außerdem läßt die Wirksamkeit des Eisen(II)-sulfats bei einer längeren Lagerung in den hinter der Mahlanlage üblicherweise vorhandenen Großsilos nach, denen der Zement in Abhängigkeit von der Nachfrage entnommen wird.

Demgegenüber liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine unerwünschte Reaktion des Eisen(II)-sulfats während der Zementherstellung und Lagerung in Großsilos weitestgehend auszuschließen.

Zur Lösung wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, das trockene, granulatförmige Eisen(II)-sulfat erst bei der Entnahme des Zements aus den Großsilos dem Zement zuzugeben.

Diese Zubereitung hat den Vorteil, daß die Zugabe des Reduktionsmittels erst zu einem Zeitpunkt erfolgt, wo von einer kurzfristigen Verarbeitung des Zements im Betonwerk oder auf der Baustelle auszugehen ist. Die Gefahr einer unerwünschten Reaktion des zugemischten granulatförmigen Eisen(II)-sulfats mit dem Zement wird erheblich verringert, insbesondere da das Eisen(II)-sulfat in der Granulatform eine relativ kleine spezifische Oberfläche hat. Es steht daher die ganze zugegebene Menge Eisen(II)-sulfat für die Reduktion zur Verfügung. Andererseits löst sich auch das granulatförmige Eisen(II)-sulfat sehr schnell in dem Anmachewasser der Mörtel- oder Betonmischung, so daß es beim Vermischen schnell mit dem Chromat(VI) in Kontakt kommt und dieses chemisch reduziert.

Bei einer Sackverpackung kann jedem Sack eine dem Füllgewicht entsprechende Menge Eisen(II)-sulfat zugegeben und der Sackinhalt mit einem Mörtel- oder Betongemisch erst beim Anmachen mit Wasser innig vermischt wer-

den. Dabei besteht die Möglichkeit, daß eine automatisch abgewogene Menge Eisen(II)-sulfat kontinuierlich in den dem Sack zuströmenden Zement eingebracht wird. In einfacher Weise kann aber auch eine automatisch abgewogene Menge Eisen(II)-sulfat als Portion in den Zementsack eingefüllt werden. Die innige Vermischung und Verteilung des Eisen(II)-sulfats erfolgt in ausreichendem Umfang beim Mischen des Mörtels bzw. Betons. Die Einfüllstelle kann am Zellen- oder Turbinenrad liegen, das den Zement über eine Fülldüse und durch ein Sackventil in den Sack fördert.

## Patentansprüche

1. Zubereitung eines Zements, der Hautekzeme verursachendes, wasserlösliches Chromat enthält und dem zur chemischen Reduktion dieses Chromats(VI) trockenes, teilchenförmiges Eisen(II)-sulfat in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-% zugemischt wird, wobei der Zement im Zementwerk nach der Vermahlung in Großsilos zwischengelagert und diesen zum Transport im Silowagen oder zur Sackverpackung entnommen wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß das trockene, granulatförmige Eisen(II)-sulfat erst bei der Entnahme des Zements aus den Großsilos dem Zement zugegeben wird.
2. Zubereitung eines Zements nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Sackverpackung des Zements jedem Sack eine dem Füllgewicht entsprechende Menge Eisen(II)-sulfat zugegeben und der Sackinhalt mit einem Mörtel- oder Betongemisch beim Anmachen mit Wasser innig vermischt wird.
3. Zubereitung eines Zements nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine automatisch abgewogene Menge Eisen(II)-sulfat kontinuierlich in den dem Sack zuströmenden Zement eingebracht wird.
4. Zubereitung eines Zements nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine automatisch abgewogene Menge Eisen(II)-sulfat als Portion in den Zementsack eingefüllt wird.